



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類 C09D 11/18</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO98/40441</p> <p>(43) 国際公開日 1998年9月17日(17.09.98)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00676</p> <p>(22) 国際出願日 1998年2月18日(18.02.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/74613 1997年3月11日(11.03.97) JP 特願平9/91563 1997年3月26日(26.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 パイロット(KABUSHIKI KAISHA PILOT)[JP/JP] 〒141-0031 東京都品川区西五反田二丁目8番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 神林宏信(KANBAYASHI, Hironobu)[JP/JP] 深澤輝明(FUKASAWA, Teruaki)[JP/JP] 〒372-8567 群馬県伊勢崎市長沼町1744-2 株式会社 パイロット 伊勢崎工場内 Gunma, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title: DIRECT FILLING TYPE WATER-BASE BALL-POINT INK HAVING METALLIC SHEEN</p> <p>(54) 発明の名称 金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ</p> <p>(57) Abstract A water-base ball-point ink having metallic sheen and filled directly into an ink reservoir for its use. This ink comprises 1 to 20 % by weight (based on the total amount of the ink composition; the same shall apply hereinafter) of a colored metallic pigment comprising a color pigment adsorbed onto a metallic powder, 0.1 to 1.0 % by weight of a water-soluble or water-dispersible polymeric agent for imparting pseudoplasticity, and water. The ink is rich in beauty and sheen and has excellent long-term stability and writing quality.</p> | | |

(57) 要約

インキ収容筒に直詰めして使用する、金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキである。インキ組成物の全量に対し、金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料を1～20重量%、擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤を0.1～1.0重量%、および水を含むことにより、美麗性や光沢性に富み、経時安定性、筆記性に優れたインキが得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|-----------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| AZ | アゼルバイジャン | GE | グルジア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BB | バルバドス | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国 | TR | トルコ |
| BE | ベルギー | GW | ギニア・ビサウ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BG | ブルガリア | GR | ギリシャ | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| BJ | ベナン | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| BR | ブラジル | ID | インドネシア | MW | マラウイ | US | 米国 |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CC | 中央アフリカ | IS | アイスランド | NL | オランダ | YU | ユーゴスラヴィア |
| CG | コンゴ共和国 | IT | イタリア | NO | ノルウェー | ZW | ジンバブエ |
| CH | スイス | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | | |
| CI | コートジボアール | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| CM | カメルーン | KG | キルギス | PT | ポルトガル | | |
| CN | 中国 | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| CU | キューバ | KR | 韓国 | RU | ロシア | | |
| CV | キャブロス | KZ | カザフスタン | SD | スーダン | | |
| CZ | チェコ | LC | セント・ルシア | SE | スウェーデン | | |
| DE | ドイツ | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール | | |
| DK | デンマーク | LK | スリランカ | SI | スロヴェニア | | |
| EE | エストニア | LR | リベリア | SK | スロヴァキア | | |
| ES | スペイン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ | | |

明 細 書

金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ

5 技術分野

本発明は、インキ収容筒に直詰めして使用する、金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキに関する。

背景技術

- 10 金属光沢を有したインキに関しては、特開昭61-123684号、特開昭63-95277号、特開平4-126782号にすでに開示されている。しかし、これらのインキは全て非常に低粘度であり、比重の高い金属粉末の沈降を防ぐことはできない。一方、特開平7-145339号には、アルミニウム粉末を用いた水性金属光沢色インキに擬塑性を付与し、
- 15 アルミニウム粉末の沈降を防止した、レフフィールに直詰めして使用できる「ボールペン用水性金属光沢色インキ」が開示されている。しかし、アルミニウム粉末、さらには補色剤として着色顔料を用いたのみでは、インキの美麗性や光沢性に欠ける。また、アルミニウム粉末を水性インキに使用する場合、その表面を石油系溶剤や高級脂肪酸で処理して、水との反応を
- 20 制御する場合が多いが、このような表面状態においては必ずしも完全に反応を防ぐことは可能とはいえず、経時的に不安定であった。

- また、メタリック顔料（金属粉）の表面に二重結合を有する一種以上のカルボン酸を熱重合した、少なくとも1個の二重結合と2個のカルボキシル基を有するカルボン酸を介して着色顔料を化学吸着させてなる一次着色
- 25 メタリック顔料を、または前記一次着色メタリック顔料をさらにラジカル重合性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなるポリマーによって被覆してなる二次着色メタリック顔料を用いた光輝性インキが、特開平2-142865号の公報により開示さ

れている。

- 本発明者達が、前記メタリック顔料（金属粉）に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料（商品名：フレンドカラー）を昭和アルミパウダー株式会社から購入し、前記公報に掲載の実施例を追試したところによると、前記光輝性インキは、従来の染料や顔料とアルミニウム粉を混在させてなる金属光沢を有した筆記具用インキに比べて、インキの美麗性や光沢性等において優れていることが判った。

- しかし、前述した公報には、実施例 2 としてサインペン用インキが、実施例 4 としてペン用水性インキが、実施例 5 としてレタリング用インキの開示が掲載されているが、ペン先からのインキの流出量を制御する毛細管機構を利用した制御部材、例えば、サインペンでは繊維束で構成されたペン先であり、その他のものはペン先とインキ収容筒の中間に配設されたペン芯を有した構造の筆記具のためのインキであり、そのままでは直詰め用インキとして使用することはできない。

- 従来の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキにおいては、美麗性や光沢性に富み、経時的に安定した満足のいくインキはなかった。

- 本発明の目的は、前述した金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料を用いて、美麗性や光沢性に富み、良好な筆記性を有し、かつ直詰め用インキとして有用な水性ボールペン用インキを提供することにある。

発明の開示

- 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、水と金属粉末の反応を防止し、さらにインキに擬塑性を付与することによって、ボールペンのインキ収容筒内（静止時）におけるインキ粘度を高粘度とし、筆記時に生じるボールの回転のズリにより筆記時のインキ粘度を低下させることにより、インキ収容筒内にインキを直詰めした場合においても、着色メタリック顔料の沈降を防止し、かつ良好な筆記性が得られることを見

出し、本発明を完成した。

- 即ち、本発明の目的は、インキ組成物の全量に対し、少なくとも、金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料を1～20重量%、擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤を0.1～1.0重量%、
- 5 および水を含むことを特徴とする、金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを提供することにより達成された。

本発明のインキ組成物は、更に、保湿湿潤剤、分散剤、防錆潤滑剤等を含有することが好ましい。

- 前記着色メタリック顔料は、金属粉に着色顔料を吸着させるため、吸着
- 10 させる着色顔料の種類が広がり、金属光沢の強い幅広い色調が得られるのが特徴である。また、金属粉表面が、着色顔料で被覆されているため、水との金属粉との反応も制御される。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明は、インキ組成物の全量に対し、金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料を1～20重量%、擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤を0.1～1.0重量%、および水を含むことを特徴とする金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキであり、上記成分に加えてさらに、10～40重量%の保湿湿潤剤、1～8重量%の
- 20 分散剤、0.2～2重量%の防錆潤滑剤を配合することが好ましい。さらに必要に応じてpH調整剤および/または防菌剤を加えても良いし、またさらには色剤として有機顔料を加えても良い。本発明の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキは、前記インキ組成物からなるものに限定されるものではない。
- 25 着色メタリック顔料の配合量は、インキ組成物の全量に対し、中に1～20重量%を配合するが、その理由は、1重量%未満であると、筆記後の筆跡が全くメタリック調とならず、また20重量%を越えるとインキの経時安定性が悪くなり、着色メタリック顔料の沈降が生じ、ペン先がインキ

詰まりを起こし筆記不能となることがあるからである。

着色メタリック顔料は、例えば、特開平 2-142865 号公報に開示されているように、二重結合を有する一種以上のカルボン酸を熱重合した、少なくとも 1 個の二重結合と 2 個のカルボキシル基を有するカルボン酸重
5 合体（以下熱重合カルボン酸という）およびメタリック顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを濾過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で、混練混合あるいは攪拌混合した後、余分な有機溶剤を除去してつくること
10 ができる。または、熱重合カルボン酸および着色顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを濾過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で、混練混合あるいは攪拌混合し、さらにこれを有機溶剤中で分散攪拌しながら、ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有するモノマーおよび重合開始剤を加えて重合させ、これより余分な有機溶剤を除去してつくられる。このときの着色顔料は、使用する有機溶剤に溶解しないものであれば有機顔料、無機
15 顔料のいずれでも用いることができるが、熱重合カルボン酸吸着処理をしたメタリック顔料に安定的に吸着される着色顔料であることが必要である。具体的には、有機顔料では、アゾレーキ系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料、ベリノン系顔料、ベリレン系顔料、フタロン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等があげら
20 れる。無機顔料としては、黄鉛、黄色酸化鉄、べんがら、コバルトブルー、カーボンブラック、酸化チタン等があげられる。着色メタリック顔料の好ましい具体例としては昭和アルミパウダー株式会社で販売されているもの（商品名：フレンドカラー）が挙げられる。

擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤としては、グァーガ
25 ム、キサントガンム等の天然多糖類や、架橋型アクリル酸重合体等の合成高分子が挙げられる。一般的に天然多糖類は、合成高分子と比較し降伏値が小さいので着色メタリック顔料が沈降し易い。そのために、沈降を抑えようとして添加量を多くすると水分蒸発に伴う造膜性を有しているのでペ

ン先でインキ固化が生じ、書き出し不良を招きやすいので、合成高分子の方が好適であり、特に架橋型アクリル酸重合体が最適である。

擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤のインキ組成物の全量に対する配合量は、0.1～1.0重量%であるが、その理由は、0.

- 5 1重量%未満ではインキとしての十分な降伏値が得られず着色メタリック顔料は沈降してしまい、1.0重量%を越えるとインキ粘度や降伏値が高くなり過ぎ、着色メタリック顔料の沈降は防止できるが、筆感やインキ出等の筆記性能が低下してしまうからである。

- 架橋型アクリル酸重合体は、数平均分子量が300万～500万のものが好適である。その理由は、インキ化したときに経時安定性に優れた降伏値の高いインキを形成することができるからである。降伏値が低いと小さい剪断応力を受けても流動化するので着色メタリック顔料は沈降してしまうが、降伏値が高いと降伏値以上の応力が加えられないと流動化しないために着色メタリック顔料の沈降を防止できる。分子量が300万未満である
- 15 すると経時的に解離した金属イオンによりインキの降伏値が小さくなるために着色メタリック顔料は沈降してしまい、分子量が500万以上を越えると架橋型アクリル酸重合体がインキ中に均一に分散できなくなるためインキの経時安定性が悪くなる。

- 本発明の水性ボールペン用インキには、ペン先のインキのドライアップ
- 20 を防止するために、さらに保湿湿潤剤を配合するのが好ましい。保湿湿潤剤の配合量は、インキ組成物の全量に対して10重量%未満では、インキのドライアップ性能が十分に得られず、40重量%を越えると十分な降伏値が得られないため、着色メタリック顔料の沈降を充分防止できないおそれがあり、10～40重量%が好適である。

- 25 本発明に用いられる保湿湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メチルセロソルフ、

ブチルセロソルブ、メチルカービトール、エチルカービトールから選択された、1種または2種以上を混合した水溶性有機溶剤が使用できる。

- また、インキの経時安定性、特に着色メタリック顔料の分散安定性を良好なものとするために分散剤を配合するのが好ましい。分散剤の配合量は、
- 5 インキ組成物の全量に対して1重量%未満では均一に分散できず、8重量%を越えるとインキの降伏値の低下を招くおそれがあり、1～8重量%が好適である。

- 分散剤としては、高分子分散剤、ノニオン系界面活性剤が使用できる。具体的には、スチレンアクリル酸共重合体、スチレンアクリル酸メタクリル酸アルキルエステル共重合体、ポリオキシエチレンノニルフェニルエー
- 10 テル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が挙げられる。

- また、本発明のインキは、水性ボールペン用インキなので、ボールの回転を良好にするために潤滑剤を添加した方が良いが、ボールペンチップがステンレス、黄銅等の金属であるので、防錆作用をもった、いわゆる防錆
- 15 潤滑剤が最適である。配合量は、インキ組成物の全量に対して0.2重量%未満とすると潤滑性が不足し筆感、筆跡不良となる傾向があり、2重量%を越えるとインキの降伏値の低下を招くおそれがあるので、0.2～2重量%が好適である。

- 本発明に用いられる防錆潤滑剤としては、燐酸エステル系界面活性剤、
- 20 ベンゾトリアゾール、脂肪酸、脂肪酸エステルが挙げられ、これらの防錆潤滑剤を2種以上混合して用いてもよい。

- さらに、インキの安定性を考慮し、pH調整剤を用いてインキのpHを6～8に設定するのが好ましい。pHが6より低いと擬塑性を付与する高分子剤が、均一に溶解・分散しづらく、経時的に安定なインキとならない
- 25 ばかりでなく、インキに含まれる防錆潤滑剤の働きが悪くなる傾向があり、良好な筆記性能が得られにくい。一方、8よりも高いと着色メタリック顔料の基体であるアルミニウム等の反応性が高まる為、水や擬塑性を付与する高分子剤との反応を制御することが困難となり、経時的に安定なインキ

とはなりにくく、インキの流動性の悪化を招くおそれがある。pH調整剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N，N-メチルジエタノールアミン等が使用できる。

さらに、防菌剤を添加すると菌の繁殖を防止でき、経時安定性が良好となるために好ましい。本発明に用いられる防菌剤としては、1，2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム等が挙げられる。

さらに、補色材として有機顔料を混合すると、多くの色調を得ることができる。配合量は、インキ組成物の全量に対して1重量%未満では調色が出来ない、15重量%を越えるとペン先での乾燥固化が進み書き出し性能が著しく低下するおそれがあるため、1～15重量%が好ましい。本発明に用いられる補色用の有機顔料としては、

Pigment Yellow 1、3、12、93、94、109
Pigment Blue 15、16、17
Pigment Red 3、5、122、149、202
Pigment Green 7、36
等が挙げられる。

実施例

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

着色メタリック顔料として昭和アルミパウダー株式会社で販売されている、平均粒径17 μ mで色調がレッドゴールドの着色メタリック顔料（商品名：フレンドカラーF500 RG）を1.0重量%、保湿湿润剤とし

てエチレングリコールを20.0重量%、分散剤としてスチレンアクリル酸メタクリルアルキルエステル共重合物を3.0重量%、防錆潤滑剤として燐酸エステル系界面活性剤を1.0重量%、防菌剤として1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンを0.2重量%、pH調整剤としてトリエタノールアミンを1.0重量%、イオン交換水を73.4重量%、を混合し、
5 マグネットスターラーで60℃の条件で1時間混和した。

次に、上記液に、擬塑性を付与する水分散性高分子剤として、数平均分子量300万の架橋型アクリル酸重合体（以下、単に架橋型アクリル酸重合体Bという。）を0.4重量%を加えて、ホモジナイザー攪拌機で攪拌
10 して均一に分散し、本実施例のレッドゴールド色の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。インキのpHは、7である。

実施例2～10

インキの配合を表1および表2に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、レッドゴールド色の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。各インキのpHは7である。尚、表中の数字はインキ組成物における各成分の含有量（重量%）を示している。

注) 1. 実施例5における架橋型アクリル酸重合体Cは、数平均分子量が500万のものである。

20 2. 実施例6における架橋型アクリル酸重合体Aは、数平均分子量が200万のものである。

3. 実施例7における架橋型アクリル酸重合体Dは、数平均分子量が650万のものである。

25 4. 実施例8は、架橋型アクリル酸重合体に替えてキサンタンガムを用いたものである。

実施例11～14

補色剤として、有機顔料を加えて、インキの配合を表2に示す通りとし

た以外は実施例 1 と同様の手順で、金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。各インキの pH は 7 である。

注) 1. 実施例 11 は、補色剤として Pigment Yellow 3 を添加した。

5 2. 実施例 12 は、フレンドカラー F500 RG を、平均粒径 17 μm で色調がオレンジの着色メタリック顔料（商品名：フレンドカラー F500 OR）に替えて、補色剤として Pigment Yellow 3 および Pigment Red 3 を添加したものである。

10 3. 実施例 13 は、フレンドカラー F500 RG を、平均粒径 17 μm で色調がグリーンの着色メタリック顔料（商品名：フレンドカラー F500 GR）に替えて、補色剤として Pigment Yellow 3 および Pigment Blue 15 を添加したものである。

15 4. 実施例 14 は、フレンドカラー F500 RG を、平均粒径 17 μm で色調がブルーの着色メタリック顔料（商品名：フレンドカラー F500 BL）に替えて、補色剤とし Pigment Blue 15 を添加したものである。

比較例 1～2

20 着色メタリック顔料としてフレンドカラー F500 RG を用いて、インキの配合を表 3 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の手順でレッドゴールド色の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。各インキの pH は 7 である。

比較例 3

25 着色メタリック顔料の代わりに、アルミニウム粉末を用い、インキの配合を表 3 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の手順でシルバー色の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。インキの pH は 7 である。

比較例 4～6

実施例 1 と同様に着色メタリック顔料としてフレンドカラー F 5 0 0 R G を用いて、インキの配合を表 3 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の手順でレッドゴールド色の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキを作製した。各インキの pH は 7 である。

注) 1. 比較例 4 は、架橋型アクリル酸重合体 B に替えてキサンタンガムを用いたものである。

10 試験及び評価

実施例 1 ～ 1 4 および比較例 1 ～ 6 の各金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキについて、下記の試験を行ない、評価した。

着色メタリック顔料の沈降の試験：

- 15 インキ 1 0 0 cc をサンプリングし、そのサンプルに対し 1 0 分間遠心による加速度 (G : 重力加速度の単位) をかけ、インキの状態を観察した。

(評価)

3 0 0 G 以下で、着色メタリック顔料が分離し沈降したものの (X)

- 20 3 0 0 ～ 4 0 0 G の間で、着色メタリック顔料が分離し沈降したものの (Δ)

4 0 0 ～ 6 0 0 G の間で、着色メタリック顔料が分離し沈降したものの (O)

- 25 6 0 0 G 以上でも、着色メタリック顔料が分離し沈降が起きなかったものの (◎)

インキの経時安定性の評価：

5 0 ℃、0 % R H の環境下で密閉ガラス容器に入れ、インキを静置し、

インキの粘度変化および顕微鏡観察により判断した。

(評価)

1 か月以内に、インキ中に析出物が発生したり、インキの粘度値において初期時と比較し30%以上の変化を生じたもの・・・(×)

5 1～2か月で、インキ中に析出物が発生したり、インキの粘度値において初期時と比較し30%以上の変化を生じたもの・・・(Δ)

2～3か月で、インキ中に析出物が発生したり、インキの粘度値において初期時と比較し30%以上の変化を生じたもの・・・(○)

10 3か月以上、インキ中に析出物が発生せず、インキの粘度値において初期時と比較し変化が30%未満のもの・・・(◎)

次に、各インキを市販されている水性ゲルインキボールペン(株式会社パイロット製、商品名:G-1)の、ボール径0.7mmのボールペンチップを有したレフィールに収納してボールペンを作製し、下記の試験を行ない、評価した。

書き出し性能試験:

50℃、30%RH的环境下でボールペンをキャップオフで横向きに1か月放置し、室温に戻した後、直線書きを行ない、筆跡状態を目視して判断した。

(評価)

10cm以上書き出せなかったもの・・・(×)

25 5～10cm以内で、筆跡がカスレ、線飛び等が発生せずに書き出せたもの・・・(Δ)

3～5cm以内で、筆跡がカスレ、線飛び等が発生せずに書き出せたもの・・・(○)

3cm以内で、筆跡がカスレ、線飛び等が発生せずに書き出せたも

の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ (◎)

筆記性能試験：

実際に手書きを行ない、筆跡状態を目視して判断した。

5 (評価)

筆跡にボテやカスレが生じ、実用に耐えないも

の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ (×)

筆跡にボテやカスレが生じ、やや実用には劣るも

の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ (△)

10 筆跡にボテやカスレが若干あるものの、実用として使用できるも

の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ (○)

筆跡にボテやカスレが無く、筆跡が良好なも

の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ (◎)

15 各実施例および比較例の評価結果は、表1、表2および表3に示す通りである。

表 1

| | 実 施 例 | | | | | | |
|------------------|---------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| フレンチカー-F500 RG | 1.0 | 20.0 | 15.0 | 15.0 | 10.0 | 15.0 | 5.0 |
| フレンチカー-F500 GR | | | | | | | |
| フレンチカー-F500 OR | | | | | | | |
| フレンチカー-F500 BL | | | | | | | |
| Pigment Yellow 3 | | | | | | | |
| Pigment Blue 15 | | | | | | | |
| Pigment Red 3 | | | | | | | |
| 保湿湿润剂 | 20.0 | 20.0 | 10.0 | 40.0 | 30.0 | 20.0 | 10.0 |
| 分散剂 | 3.0 | 1.0 | 8.0 | 3.0 | 5.0 | 3.0 | 2.0 |
| 防錆潤滑剂 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 1.5 |
| 防菌剂 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| pH調整剂 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| イオン交換水 | 73.4 | 55.3 | 64.4 | 40.2 | 53.2 | 59.0 | 80.0 |
| 架橋型アクリル酸重合体A | | | | | | 0.8 | |
| 架橋型アクリル酸重合体B | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.1 | | | |
| 架橋型アクリル酸重合体C | | | | | 0.4 | | |
| 架橋型アクリル酸重合体D | | | | | | | 0.3 |
| キサンタンガム | | | | | | | |
| 色 調 | レッドゴールド | | | | | | |
| 金属粉の沈降 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| インキの経時安定性 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 書き出し性能 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 筆記性能 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 2

| | 実 施 例 | | | | | | |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------|------|------|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| フットカラー-F500 RG | 15.0 | 15.0 | 10.0 | 15.0 | | | |
| フットカラー-F500 GR | | | | | | 15.0 | |
| フットカラー-F500 OR | | | | | 15.0 | | |
| フットカラー-F500 BL | | | | | | | 15.0 |
| Pigment Yellow 3 | | | | 10.0 | 9.0 | 4.0 | |
| Pigment Blue 15 | | | | | | 4.0 | 8.0 |
| Pigment Red 3 | | | | | 1.0 | | |
| 保湿湿潤剤 | 25.0 | 20.0 | 10.0 | 40.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 分散剤 | 6.0 | 3.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 防錆潤滑剤 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 防菌剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| pH調整剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| イオン交換水 | 51.2 | 59.7 | 71.3 | 29.4 | 49.4 | 51.4 | 51.4 |
| 架橋型アクリル酸重合体A | | | | | | | |
| 架橋型アクリル酸重合体B | | 0.1 | 1.0 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 架橋型アクリル酸重合体C | | | | | | | |
| 架橋型アクリル酸重合体D | | | | | | | |
| キサンタンガム | 0.6 | | | | | | |
| 色 調 | レッド -ルト | レッド -ルト | レッド -ルト | レッド -ルト | オレンジ | グリーン | ブルー |
| 金属粉の沈降 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| インキの経時安定性 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 書き出し性能 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 筆記性能 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 3

| | 比 較 例 | | | | | |
|---------------|---------|------|------|---------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| レッドカー-F500 RG | 0.5 | 25.0 | | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| アルミニウム粉末 | | | 15.0 | | | |
| 保湿湿潤剤 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 分散剤 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 防錆潤滑剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 防菌剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| pH調整剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| イオン交換水 | 73.9 | 49.4 | 59.4 | 58.3 | 59.75 | 58.3 |
| 架橋型アクリル酸重合体A | | | | | | |
| 架橋型アクリル酸重合体B | 0.4 | 0.4 | 0.4 | | 0.05 | 1.5 |
| 架橋型アクリル酸重合体C | | | | | | |
| 架橋型アクリル酸重合体D | | | | | | |
| キサンタンガム | | | | 1.5 | | |
| 色 調 | レッドゴールド | | シルバー | レッドゴールド | | |
| 金属粉の沈降 | ◎ | × | △ | △ | × | ◎ |
| インキの経時安定性 | × | × | × | × | × | △ |
| 書き出し性能 | × | × | × | × | × | × |
| 筆記性能 | × | × | △ | × | × | × |

比較例 1 は、着色メタリック顔料の添加量が少ないので沈降は起きなかったが、筆跡が淡く金属光沢が充分でないこと、架橋型アクリル酸重合体の特徴が強く現れ、筆跡のカスレ、線飛びが顕著に現れた。

比較例 2 は、着色メタリック顔料の添加量が多く、インキの降伏値により着色メタリック顔料を支えることができなくなり、沈降を起こしてしまった。その結果、ペン先においてインキ詰まりを発生し、筆記不能となっていた。

比較例 3 は、着色メタリック顔料に替えてアルミニウム粉末を、色材として採用した例であるが、アルミニウム表面と水との反応、あるいは遊離したアルミニウムイオンと擬塑性を付与する高分子剤末端基との反応が進み、経時的に安定なインキが実現できなかった。また、着色メタリック顔料に比べてインキの美麗性や光沢性に欠け、所望の筆記性能が得られなかった。

比較例 4 は、キサントゲンを 1.5 重量% と多く添加した為に、インキ中での溶解、分散性に欠け、経時的に安定とならないばかりでなく、インキ流動性にも欠ける為に、良好な筆記性能とならなかった。

比較例 5 は、架橋型アクリル酸重合体の添加量が少ないために、インキとしての十分な降伏値が得られず、着色メタリック顔料が沈降を起こしてしまい、ペン先においてインキ詰まりを発生し、筆記不能となっていた。

比較例 6 は、架橋型アクリル酸重合体の添加量が多いために、インキの粘度や降伏値が高くなり過ぎ、着色メタリック顔料の沈降は起きなかったが、筆記性能を満足するものでなかった。

25 産業上の利用可能性

本発明の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキは、前述したような構成なので、金属光沢性が強く、多彩な色調が得られやすく、従来の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキより経時安定性、筆記

性に優れたインキを得ることができた。

請 求 の 範 囲

1. インキ組成物の全量に対し、金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色
メタリック顔料を1～20重量%、擬塑性を付与する水溶性もしくは水分
5 散性高分子剤を0.1～1.0重量%、および水を含有することを特徴と
する金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
2. 前記擬塑性を付与する水溶性もしくは水分散性高分子剤が、数平均分
子量300万～500万の架橋型アクリル酸重合体である、請求項1に記
10 載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
3. インキ組成物の全量に対し、10～40重量%の保湿湿潤剤、1～8
重量%の分散剤および0.2～2重量%の防錆潤滑剤をさらに含有してな
る請求項1に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
15
4. インキ組成物の全量に対し、10～40重量%の保湿湿潤剤、1～8
重量%の分散剤および0.2～2重量%の防錆潤滑剤をさらに含有してな
る請求項2に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
- 20 5. pH調整剤および/または防菌剤をさらに含有することを特徴とする
請求項3に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
6. pH調整剤および/または防菌剤をさらに含有することを特徴とする
請求項4に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。
25
7. 補色剤としてインキ組成物の全量に対し1～15重量%の有機顔料を
さらに含有することを特徴とする請求項3に記載の金属光沢を有する直詰
め水性ボールペン用インキ。

8. 補色剤としてインキ組成物の全量に対し1～15重量%の有機顔料をさらに含有することを特徴とする請求項4に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。

5

9. 補色剤としてインキ組成物の全量に対し1～15重量%の有機顔料をさらに含有することを特徴とする請求項5に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。

10 10. 補色剤としてインキ組成物の全量に対し1～15重量%の有機顔料をさらに含有することを特徴とする請求項6に記載の金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00676

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ C09D11/18 | | |
|---|--|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ C09D11/00-11/20 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP, 8-48929, A (Sakura Color Products Corp.), February 20, 1996 (20. 02. 96), Claims ; page 2, left column, line 48 to right column, line 2 & EP, 685538, A1 & US, 5712328, A | 1-10 |
| Y | JP, 8-209055, A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), August 13, 1996 (13. 08. 96), Claims ; page 2, right column, lines 37 to 39 ; page 4, left column, lines 2 to 8 & FR, 2729966, A1 | 1-10 |
| Y | JP, 2-142865, A (Showa Alumipowder K.K.), May 31, 1990 (31. 05. 90), Claims (Family: none) | 1-10 |
| Y | JP, 7-145339, A (Pentel Co., Ltd.), June 6, 1995 (06. 06. 95), Claims & WO, 9417146, A2 & GB, 2280448, A & US, 5474603, A | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search May 19, 1998 (19. 05. 98) | | Date of mailing of the international search report May 26, 1998 (26. 05. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00676

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP, 8-41410, A (Tombow Pencil Co., Ltd.), February 13, 1996 (13. 02. 96), Claims (Family: none) | 1-10 |

| | | |
|---|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ^o C09D11/18 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ^o C09D11/00-11/20 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 8-48929, A (株式会社サクラクレパス), 20. 2月. 1996 (20. 02. 96), 特許請求の範囲, 第2頁左欄第48行-右欄第2行&EP, 685538, A1 &US, 5712328, A | 1-10 |
| Y | JP, 8-209055, A (三菱鉛筆株式会社), 13. 8月. 1996 (13. 08. 96), 特許請求の範囲, 第2頁右欄37-39行, 第4頁左欄第2-8行 &FR, 2729966, A1 | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 19. 05. 98 | 国際調査報告の発送日 26.05.98 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3458 | 4 J 9166 |

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P, 2-142865, A (昭和アルミパウダー株式会社), 31. 5月. 1990 (31. 05. 90), 特許請求の範囲, (ファミリーなし) | 1-10 |
| Y | J P, 7-145339, A (ぺんてる株式会社), 6. 6月. 1995 (06. 06. 95), 特許請求の範囲, &WO, 9417146, A2&GB, 2280448, A &US, 5474603, A | 1-10 |
| A | J P, 8-41410, A (株式会社トンボ鉛筆), 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 特許請求の範囲, (ファミリーなし) | 1-10 |